

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 1.167.244

Classification internationale :

C 08 k

Plastifiant pour polymères.

Société dite : PECHINEY (COMPAGNIE DE PRODUITS CHIMIQUES ET ÉLECTROMÉTALLURGIQUES)
résidant en France (Seine).

Demandé le 26 février 1957, à 14^h 30^m, à Paris.

Délivré le 7 juillet 1958. — Publié le 21 novembre 1958.

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7,
de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

La présente invention, qui résulte des recherches de MM. Georges Chizallet et Robert Zagdoun, se rapporte à l'emploi comme plastifiant pour polymères hydrocarbonés, d'une classe spéciale de carbures saturés qui apporte des avantages importants par comparaison avec ceux qui sont employés jusqu'ici.

Les polymères hydrocarbonés, qu'ils soient du type aliphatique, comme les polyoléfines, ou du type aromatique, comme le polystyrène, sont rarement utilisés à l'état pur pour le moulage parce que leur grande viscosité de fusion oblige à utiliser des températures de moulage élevées, et ceci conduit à des cadences de moulage plus faibles que celles qu'on peut atteindre avec un produit plus fluide.

Pour augmenter la fluidité à chaud des polymères thermoplastiques, le procédé le plus pratique consiste à incorporer un plastifiant au polymère. Parmi les plastifiants usuels, on peut citer : des huiles minérales, des polymères liquides à très bas poids moléculaire, des esters tels que les stéarates, phtalates d'alcyle, phosphates aromatiques, etc.

Un très bon plastifiant doit être simultanément :
Parfaitement compatible avec le polymère;
Inodore, inodore, sans saveur et non toxique;
Non extractible par les substances qui ne dissolvent pas le polymère et qui risquent de se trouver au contact de celui-ci;

Non volatil aux températures de travail du polymère;

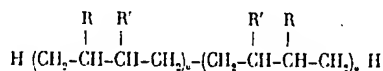
Stable à la lumière et à la chaleur : c'est-à-dire qu'il ne doit pas se colorer ou se décomposer en produits n'ayant plus les propriétés physiques ou chimiques citées ci-dessus.

Les plastifiants courants cités ci-dessus sont, pour la plupart, conformes à une partie de ces exigences, mais tous ont un inconvénient majeur :

chauffés en présence d'air à des températures comprises entre 200 et 300 °C, ces produits se colorent fortement. C'est un défaut grave pour un produit destiné à être incorporé à un polymère comme le polystyrène par exemple qui doit demeurer incolore et limpide lors d'un chauffage énergique : par exemple au cours du travail par injection ou par extrusion. En effet, la coloration même du polymère est fonction de celle des substances qui y sont incorporées.

Outre la couleur du polymère, la décomposition du plastifiant peut affecter certaines propriétés du polymère par formation de substances incompatibles ou volatiles.

La présente invention concerne l'emploi comme plastifiant d'une classe d'hydrocarbures qui possèdent toutes les propriétés requises, et en particulier une stabilité thermique exceptionnelle. Cette classe est constituée par les hydrocarbures de formule générale :



dans laquelle :

R est un groupe méthyle ou éthyle;

R' est un groupe méthyle, éthyle ou de l'hydrogène;

n est un nombre entier 2, 3, 4 ou 5.

Ces hydrocarbures peuvent être obtenus par synthèse, mais l'un d'eux est particulièrement intéressant parce qu'il peut être obtenu en abondance par hydrogénation d'une huile naturelle, le squalène, que l'on trouve dans certains végétaux et surtout dans le foie de diverses espèces de requins. Le squalène est le 2, 6, 10, 15, 19, 23 hexaméthyl-tétracosahexène 2, 6, 10, 14, 18, 22, et son hydrogénation complète conduit au squalane : 2, 6, 10, 15, 19, 23 hexaméthyl-tétracosane. Malgré sa grande

longueur de chaîne, ce produit est une huile fluide : sa viscosité Engler est de 6 à 20 °C; il est incolore, inodore et de saveur douce. Chauffé à l'air, il ne se colore pas : en effet, sa décomposition thermique ne commence qu'au delà de 300 °C et se fait par craquage, sans formation de produits charbonneux ou colorés.

Par ailleurs, le squalane et les carbures paraffiniques du même type sont miscibles aux autres plastifiants et aux produits dits lubrifiants internes ou externes, tels qu'acides gras, savons métalliques, etc., avec lesquels ils peuvent donc être employés en mélange, le cas échéant. Enfin, n'étant absolument pas toxique, le squalane peut être employé pour la plastification de polymères destinés à être mis en contact avec des produits alimentaires.

Ces qualités en font un plastifiant remarquable pour les polymères du type hydrocarboné, tels que polystyrène, polyoléfine, avec lesquels il est parfaitement compatible. Il peut être incorporé par malaxage à chaud avec le polymère à plastifier, ou, ce qui est souvent plus commode, par mélange au monomère avant polymérisation. La présence de squalane ou de carbures de ce type ne perturbe nullement la polymérisation, que celle-ci ait lieu en bloc, en suspension ou en émulsion, et que le catalyseur soit du type peroxyde ou du type organo-métallique. On peut employer entre 0.5 et 10 parties en poids, et de préférence entre 1 et 6 parties de plastifiant pour 100 parties de polymère.

L'exemple suivant est destiné à montrer l'avantage que présentent les plastifiants de ce type par rapport aux plastifiants classiques.

Exemple 1. — Du polystyrène en perles, obtenu par polymérisation en suspension et qui contient encore 0.5 % de monomère a été préparé (produit n° 1). Les produits suivants ont également été préparés avec le même mode de polymérisation et de manière à maintenir le taux de monomère constant. Les plastifiants ont été incorporés dans tous les cas dans le monomère avant polymérisation :

Produit n° 2 : plastifié par 3 % en poids de stéarate de butyle;

Produit n° 3 : plastifié par 3 % en poids de tri-crésylphosphate;

Produit n° 4 : plastifié par 3 % en poids de squalane;

Produit n° 5 : plastifié par 5 % en poids de squalane.

Ces 5 produits ont ensuite été extrudés dans une machine à vis, à une température comprise entre 150 et 200 °C pour obtenir des granulés.

On a mesuré, pour chacun de ces lots :

1° La température de fléchissement sous charge qui correspond à ce qu'on appelle communément : point de ramollissement, selon la NFT 51 005;

2° L'indice de fluidité à 190 °C, selon la norme américaine ASTM D 1238 52 T.

Les résultats trouvés pour les différents lots sont les suivants :

Lot N°	Température de fléchissement sous charge	Indice de fluidité
	°C	g 10 min.
1	86	0.26
2	78	0.5
3	78.5	0.17
4	78	0.5
5	72	0.8

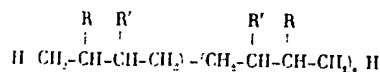
Ces résultats montrent que le squalane confère au polymère des propriétés rhéologiques aussi satisfaisantes que celles qui sont obtenues avec les autres plastifiants, mais l'examen de la coloration et de la stabilité thermique des divers lots montre un avantage marqué du squalane comme plastifiant : les granulés de polystyrène pur (lot 1) et plastifiés au squalane (lots 4 et 5) correspondent à la qualité commercialement appelée « cristal »; ils sont parfaitement incolores et transparents, tandis que les granulés des lots 1 et 3 présentent un léger reflet jaune. Ces deux plastifiants classiques ont donc, sur la coloration, une influence défavorable, que ne présente pas le squalane.

La stabilité thermique a été comparée après que chacun des lots a été chauffé dans le cylindre d'une presse à injection pendant 45 minutes à la température de 230 °C.

Les pièces moulées provenant des lots 1, 4 et 5, après ce traitement, ont une coloration jaune très pâle identique entre elles, alors que celles qui proviennent des lots 2 et 3 sont fortement orangées. Le fait qu'on ne discerne aucune différence entre les lots 1, 4 et 5 prouve l'innocuité absolue du squalane comme plastifiant lors d'un traitement thermique sévère. La stabilité à la lumière a été étudiée en laissant séjourner pendant trois mois les divers lots de polymère sur une terrasse exposée au soleil et aux intempéries, dans la région parisienne. La stabilité des lots 4 et 5 est excellente et nettement supérieure à celle des polymères contenant des plastifiants courants.

RÉSUMÉ

L'invention se rapporte à l'emploi, comme plastifiant des polymères hydrocarbonés et en particulier le polystyrène, d'une classe d'hydrocarbures de formule générale :



où R représente un groupe méthyle ou éthyle;

R' représente un groupe méthyle, éthyle ou de l'hydrogène;

n étant un nombre entier 2, 3, 4 ou 5.

qui est caractérisée par une remarquable stabilité thermique.

Ces hydrocarbures peuvent être préparés chimiquement, en particulier à partir de produits végétaux ou animaux. L'un d'eux est le squalane ($R = CH_3$, $R' = H$, $n = 3$), obtenu industriellement par hydrogénation du squalène, tiré lui-même de l'huile de foie de requin.

L'invention comporte, en outre, les points suivants, considérés ensemble ou isolément.

Le plastifiant est utilisé dans la proportion de 0,5 à 10 parties en poids, et de préférence de 1 à 6 parties en poids, pour 100 parties de polymère.

L'incorporation du plastifiant peut se faire par mélange à chaud des constituants ou par polymérisation du monomère en présence de la quantité convenable de plastifiant.

Le plastifiant peut être utilisé seul ou en mélange avec d'autres plastifiants ou lubrifiants internes ou externes.

Société dite : PECHINEY
(COMPAGNIE DE PRODUITS CHIMIQUES
ET ÉLECTRONÉTALEURGIQUES).

Par procuration :
Jean HARDOUIN.